

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09213575  
PUBLICATION DATE : 15-08-97

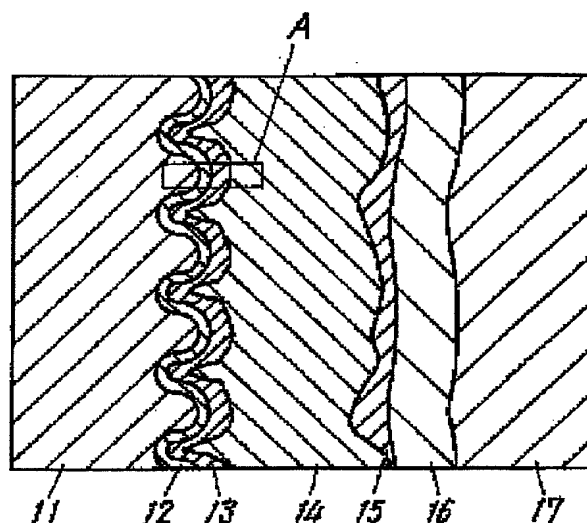
APPLICATION DATE : 06-02-96  
APPLICATION NUMBER : 08019600

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : HAYASHI CHIHARU;

INT.CL. : H01G 9/028

TITLE : PRODUCTION OF SOLID  
ELECTROLYTIC CAPACITOR



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a solid electrolytic capacitor excellent in adhesion in which a conductive polymer electrolytic layer is formed uniformly and compactly on a dielectric oxide film.

**SOLUTION:** A dielectric oxide film 12 is deposited on the surface of an electrode body 11 which is then immersed into a solution for forming a metal oxide semiconductor having concentration lower than 30wt.% to form a metal oxide semiconductor 13, i.e., a conductive precoat layer, on the oxide film. That step is repeated at most two times and then the electrode body is immersed into a solution containing a heterocyclic compound and a derivative thereof. A step for immersing the electrode body into a solution containing an oxidizing agent having electrode potential higher than the oxidation potential of heterocyclic compound and a derivative thereof and a dopant is repeated alternately a plurality of times and a conductive polymer electrolytic layer 14 is formed through chemical oxidative polymerization.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213575

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 G 9/028

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 G 9/02

技術表示箇所

3 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平8-19600

(22) 出願日 平成8年(1996)2月6日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 島田 博司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 林 千春

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 誘電体酸化皮膜上へ導電性高分子電解質層を形成する場合、均一かつ緻密で密着性に優れたものが得られる固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

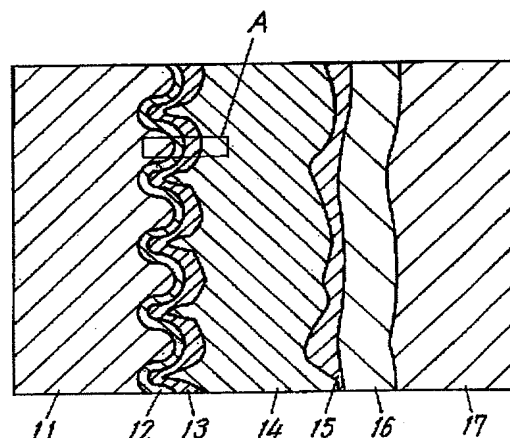
【解決手段】 電極体11の表面に誘電体酸化皮膜12を形成し、次に30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体形成用の溶液に電極体を浸漬して酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層13を形成する形成処理を多くとも2回以内施した後、複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層14を形成する。

11 電極体

12 誘電体  
酸化皮膜

13 金属酸化物  
半導体層

14 導電性高分子  
電解質層



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質弁金属よりなる電極体の表面に誘電体酸化皮膜を形成し、次いで、30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液に前記電極体を浸漬することにより誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するという形成処理を多くとも2回以内施し、その後、複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に前記電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に前記電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層を形成するようにした固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液に1重量%以下の非イオン界面活性剤を添加した請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学酸化重合により形成される導電性高分子電解質層を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の電源回路の高周波化に伴い、すべての電子部品に対して優れた高周波特性（インピーダンス特性）が求められている。固体電解コンデンサにおいても例外ではなく、これらを実現するために、陽極の表面状態、酸化皮膜の形成方法、電解質層の改善、陰極の表面状態、コンデンサ素子の構造など、あらゆる角度から改善、検討がなされている。

【0003】陽極材料としてアルミニウムやタンタルを用い、かつ電解質として無機の固体電解質である二酸化マンガンや二酸化鉛を用いた固体電解コンデンサは、図9(a)(b)に示すように、そのほとんどは製造工法上の制約から、内部端子1を備え、かつ微粉末を焼結してなる陽極体2または内部端子3を備え、かつ粗面化により実質の表面積を大きくした陽極箔あるいは陽極板4に、熱分解反応を利用して固体電解質5を焼き付け形成し、その後、カーボン、導電性接着剤などにより陰極層6を順次形成する構造を採用している。これらの固体電解コンデンサは、その電解質の特徴から、電解液を用いるアルミ電解コンデンサに比べて温度依存性が小さく、高周波領域でのレジスタンスが低いという利点を有しているが、その反面、耐電圧が低く、かつ生産工法の制約から生産性の面でやや不利であるという面も抱えている。

【0004】さらにこの固体電解質5の低レジスタンス化を追求したものととして、電荷移動錯体であるTCNQ塩を利用した有機半導体コンデンサや、複素環式化合物であるピロール、チオフェン、フランなどを重合して導

電化してなる導電性高分子を利用した機能性高分子コンデンサが実用化されている。

【0005】この中でも、導電性高分子は、その固有抵抗が著しく低いという特徴を有するため、コンデンサの低レジスタンス化のためには有力な固体電解質であるが、多孔質弁金属よりなる電極体の表面の誘電体酸化皮膜に対し、均一、かつ緻密で密着性に優れた導電性高分子電解質層を被覆形成するには、極めて大きな制約を抱えているものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】多孔質弁金属よりなる電極体の表面の誘電体酸化皮膜上に、導電性高分子電解質層を被覆形成する場合、細孔部からなる誘電体酸化皮膜表面は、浸漬する液体の表面張力と誘電体酸化皮膜表面の濡れ性により大きな影響を受けるため、細孔内部まで均一、かつ緻密で密着性に優れた導電性高分子電解質層を被覆形成することは極めて困難を有するものである。このため、複素環式化合物およびその誘導体より得られる導電性高分子電解質層は、形成方法により多少の差異はあるが、本来密着性に乏しく、かつ密度も形成条件に大きく左右されるもので、このことが電解質そのものの低い固有抵抗とは裏腹に、実際に得られる固体電解コンデンサの電気特性のロットバラツキの一因となっていた。

【0007】本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、誘電体酸化皮膜上へ導電性高分子電解質層を形成する場合、均一、かつ緻密で密着性に優れたものが得られる固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、多孔質弁金属よりなる電極体の表面に誘電体酸化皮膜を形成し、次いで、30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液に前記電極体を浸漬することにより誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するという形成処理を多くとも2回以内施し、その後、複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に前記電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に前記電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層を形成するようにしたもので、この製造方法によれば、誘電体酸化皮膜上への導電性高分子電解質層の形成も、均一、かつ緻密で密着性に優れたものが得られるものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、多孔質弁金属よりなる電極体の表面に誘電体酸化皮膜を形成し、次いで、30重量%より低い濃度の金属酸

化物半導体層形成用の溶液に前記電極体を浸漬することにより誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するという形成処理を多くとも2回以内施し、その後、複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に前記電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に前記電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層を形成するようにしたものであり、この製造方法によれば、誘電体酸化皮膜上に固体電解質である導電性高分子電解質層を化学酸化重合により形成するに先立って、表面に誘電体酸化皮膜を形成した電極体を30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液に浸漬することにより誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するという形成処理を多くとも2回以内施して、誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するようにしたもので、この金属酸化物半導体層はミクロ的に見れば細かな結晶粒子が集積したものであるが、マクロ的には多孔質弁金属よりなる電極体の表面に形成された誘電体酸化皮膜に対し、均一、かつ緻密で、密着性に優れた接統界面を形成することになるため、続いて複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合を行った場合、複素環式化合物およびその誘導体は、金属酸化物半導体層を構成する細かな結晶粒子が集積した凹凸部によって移動が阻止されることになり、これにより、複素環式化合物およびその誘導体は極めて速やかに電極体の表面に形成された誘電体酸化皮膜上に導電性高分子電解質層を形成することができものである。

【0010】このように導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層は、その細かな結晶粒子が集積した凹凸部によるアンカー効果により、導電性高分子電解質層と密着性に優れた良好な接統界面を形成するため、これにより得られる固体電解コンデンサは極めて安定した低レジスタンスの電気特性を有するものである。

【0011】請求項2に記載の発明は、30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液に1重量%以下の非イオン界面活性剤を添加したものであり、この製造方法によれば、金属酸化物半導体層形成用の溶液に1重量%以下の非イオン界面活性剤を添加しているため、溶液の安定性の面で優れたものが得られるとともに、基本的な電気性能（静電容量、損失角の正接、漏れ電流）もさらに向上させることができるものである。

【0012】以下、本発明の実施の形態について添付図面にもとづいて説明する。図1、図2は本発明の固体電解コンデンサの模式断面図を示したもので、11は陽極

となる多孔質弁金属よりなる電極体で、この電極体11の表面には、陽極酸化などの手段により誘電体酸化皮膜12を形成し、そしてこの誘電体酸化皮膜12の上には極薄膜の導電性プレコート層としての細かな結晶粒子が集積した金属酸化物半導体層13を形成した後、複素環式化合物およびその誘導体の化学酸化重合により導電性高分子電解質層14を形成している。この後、導電性高分子電解質層14の上に、コロイダルグラファイト15、銀塗料16を順次塗布し、その後、所定の外装17を施して固体電解コンデンサを構成している。

【0013】次に本発明の具体的な実施の形態1、2、3と、比較例1、2について説明する。

【0014】（実施の形態1）図3に示すように、厚み0.9mm、幅2.0mm、長さ1.3mmのタンタル粉末を加圧成形、真空焼結して得られた陽極となる電極体21の表面に、濃度が5重量%の磷酸水溶液中で30Vの陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜22を形成し、その後、この電極体21を濃度が25重量%の硝酸マンガ水溶液中に浸漬し、250℃で熱分解を行うことにより誘電体酸化皮膜22上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層23を形成した。この場合、熱分解作業を1回行った後、修復化成を施したプレコート処理品、熱分解作業を2回行った後、修復化成を施したプレコート処理品、熱分解作業を3回行った後、修復化成を施したプレコート処理品、熱分解作業を4回行った後、修復化成を施したプレコート処理品の4種類のプレコート処理品を得た。

【0015】その後、複素環式化合物およびその誘導体であるプロールモノマー0.7mol/lと界面活性剤よりなる溶液に前記プレコート処理品を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤であるペルオキシ2硫酸アンモニウム0.1mol/lと、ドーパントであるナフタレンスルホン酸0.05mol/lを含む溶液に前記プレコート処理品を浸漬する工程を10回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層24を形成した。そしてこの後は、導電性高分子電解質層24の上に、コロイダルグラファイト25、銀塗料26を順次塗布し、その後、所定の外装を施して固体電解コンデンサを構成した。

【0016】（実施の形態2）図3に示すように、厚み0.9mm、幅2.0mm、長さ1.3mmのタンタル粉末を加圧成形、真空焼結して得られた陽極となる電極体21の表面に、濃度が5重量%の磷酸水溶液中で30Vの陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜22を形成し、その後、この電極体21を濃度が20重量%の硝酸マンガ水溶液、濃度が25重量%の硝酸マンガ水溶液、濃度が30重量%の硝酸マンガ水溶液、濃度が35重量%の硝酸マンガ水溶液のそれぞれに浸漬し、250℃で熱分解をそれぞれ1回行った後、修復化成を施すことにより

誘電体酸化皮膜22上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層23を形成した4種類のプレコート処理品を得た。

【0017】その後、複素環式化合物およびその誘導体であるピロールモノマー0.7モル/1と界面活性剤よりなる溶液に前記プレコート処理品を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤であるペルオキソ2硫酸アンモニウム0.1モル/1と、ドーパントであるナフタレンスルホン酸0.05モル/1を含む溶液に前記プレコート処理品を浸漬する工程を10回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層24を形成した。そしてこの後は、導電性高分子電解質層24の上に、コロイダルグラファイト25、銀塗料26を順次塗布し、その後、所定の外装を施して固体電解コンデンサを構成した。

【0018】(実施の形態3)図3に示すように、厚み0.9mm、幅2.0mm、長さ1.3mmのタンタル粉末を加圧成形、真空焼結して得られた陽極となる電極体21の表面に、濃度が5重量%の燐酸水溶液中で30Vの陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜22を形成し、その後、低発泡性のポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤を0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%添加した濃度が25重量%の硝酸マンガンを水溶液のそれぞれに前記電極体21を浸漬し、250℃で熱分解をそれぞれ1回行った後、修復化成を施すことにより誘電体酸化皮膜22上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層23を形成した5種類のプレコート処理品を得た。

【0019】その後、複素環式化合物およびその誘導体であるピロールモノマー0.7モル/1と界面活性剤よりなる溶液に前記プレコート処理品を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤であるペルオキソ2硫酸アンモニウム0.1モル/1と、ドーパントであるナフタレンスルホン酸0.05モル/1を含む溶液に前記プレコート処理品を浸漬する工程を10回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層24を形成した。そしてこの後は、導電性高分子電解質層24の上に、コロイダルグラファイト25、銀塗料26を順次塗布し、その後、所定の外装を施して固体電解コンデンサを構成した。

【0020】(比較例1)図4に示すように、厚み0.9mm、幅2.0mm、長さ1.3mmのタンタル粉末を加圧成形、真空焼結して得られた陽極となる電極体31の表面に、濃度が5重量%の燐酸水溶液中で30Vの陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜32を形成し、その後、この電極体31を液温が250℃で、かつ濃度が25重量%の硝酸マンガンを水溶液に浸漬する熱分解を4回行い、さらにこの電極体31を液温が250℃で、かつ濃度が4

0重量%の硝酸マンガンを水溶液に浸漬する熱分解を4回行うことにより、前記誘電体酸化皮膜32の上に二酸化マンガンをよりなる金属酸化物半導体層33を形成し、さらにこの後、金属酸化物半導体層33の上に、コロイダルグラファイト34、銀塗料35を順次塗布し、その後、所定の外装を施して固体電解コンデンサを構成した。

【0021】(比較例2)図5に示すように、厚み0.9mm、幅2.0mm、長さ1.3mmのタンタル粉末を加圧成形、真空焼結して得られた陽極となる電極体41の表面に、濃度が5重量%の燐酸水溶液中で30Vの陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜42を形成し、その後、複素環式化合物およびその誘導体であるピロールモノマー0.7モル/1と界面活性剤よりなる溶液に前記電極体41を浸漬する工程と、ペルオキソ2硫酸アンモニウム0.1モル/1とドーパントであるナフタレンスルホン酸0.05モル/1を含む溶液に前記電極体41を浸漬する工程を10回繰り返して化学酸化重合により、前記誘電体酸化皮膜42の上に導電性高分子電解質層43を形成し、さらにこの後、導電性高分子電解質層43の上に、コロイダルグラファイト44、銀塗料45を順次塗布し、その後、所定の外装を施して固体電解コンデンサを構成した。

【0022】(表1)は本発明の実施の形態1と比較例1、2により得られた固体電解コンデンサのそれぞれについて基本的な電気性能(静電容量、損失角の正接、漏れ電流)を測定した結果を示したものであり、また図6はそれらのインピーダンスの周波数特性を示したものである。

【0023】

【表1】

		静電容量 ( $\mu\text{F}$ )	損失角の正接 (%)	漏れ電流 (nA)
実施の形態1	1回	15.21	3.6	1.1
	2回	15.33	3.7	1.2
	3回	15.06	4.4	2.8
	4回	14.69	5.5	2.3
比較例1		15.08	12.5	6.2
比較例2		15.30	5.2	1.2

静電容量、損失角の正接は1kHz

漏れ電流は定格電圧印加後5分の値

【0024】(表1)から明らかなように、本発明の実施の形態1は比較例1と比べて基本的な電気性能において優れており、また濃度が25重量%の硝酸マンガンを水溶液に電極体を浸漬し、250℃で熱分解を行う回数は、2回以内の処理をした場合に、比較例2と比べて基本的な電気性能において全く遜色がないことがわかる。

【0025】また図6から明らかなように、本発明の実施の形態1における(1)(2)は比較例1、2に比べ

て導電性高分子固体電解質の低インダクタンスの効果が明確となっているものである。

【0026】(表2)は本発明の実施の形態2と比較例1, 2により得られた固体電解コンデンサのそれぞれについて基本的な電気性能(静電容量、損失角の正接、漏れ電流)を測定した結果を示したものであり、また図7はそれらのインピーダンスの周波数特性を示したものである。

【0027】

【表2】

		静電容量 ( $\mu\text{F}$ )	損失角の正接 (%)	漏れ電流 ( $\text{nA}$ )
実施の形態2	20	15.24	3.6	1.2
	25	15.21	3.6	1.1
	30	15.09	3.8	1.1
	35	14.88	4.2	2.4
比較例1		15.08	12.5	6.2
比較例2		15.30	5.2	1.2

静電容量、損失角の正接は1kHz

漏れ電流は定格電圧印加後5分の値

【0028】(表2)から明らかなように、本発明の実施の形態2は比較例1と比べて基本的な電気性能において優れており、また硝酸マンガ水溶液に電極体を浸漬し、250℃で熱分解を1回行う場合における硝酸マンガ水溶液の濃度は、30重量%より低い濃度とした場合に、比較例2と比べて基本的な電気性能において全く遜色がないことがわかる。

【0029】また図7から明らかなように、本発明の実施の形態2における(20)(25)(30)は比較例1, 2に比べて導電性高分子固体電解質の低インダクタンスの効果が明確となっているものである。

【0030】(表3)は本発明の実施の形態3と比較例1, 2により得られた固体電解コンデンサのそれぞれについて基本的な電気性能(静電容量、損失角の正接、漏れ電流)を測定した結果を示したものであり、また図8はそれらのインピーダンスの周波数特性を示したものである。

【0031】

【表3】

		静電容量 ( $\mu\text{F}$ )	損失角の正接 (%)	漏れ電流 ( $\text{nA}$ )
実施の形態3	0.01	15.38	3.0	1.1
	0.05	15.35	3.2	0.9
	0.1	15.39	3.1	1.8
	0.5	15.35	3.3	1.4
	1	*15.35	*4.0	1.1
比較例1		15.08	12.5	6.2
比較例2		15.30	5.2	1.2

静電容量、損失角の正接は1kHz

漏れ電流は定格電圧印加後5分の値

\*印はバラツキや大

【0032】(表3)から明らかなように、本発明の実施の形態3は比較例1と比べて基本的な電気性能において優れており、また濃度が25重量%の硝酸マンガ水溶液に電極体を浸漬し、250℃で熱分解を1回行う場合において硝酸マンガ水溶液に添加される低発泡性のポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤の添加量は、1重量%以下の場合に、比較例2と比べて基本的な電気性能において全く遜色がないことがわかる。

【0033】また図8から明らかなように、本発明の実施の形態3における(0.01)(0.05)(0.1)(0.5)(1)は比較例1, 2に比べて導電性高分子固体電解質の低インダクタンスの効果が明確となっているものである。

【0034】そしてまた導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層が、結晶粒子が集積した凹凸部によるアンカー効果により導電性高分子電解質層と密着性に優れた良好な接続界面を形成することは、焼結電極体表面および破断面の走査形電子顕微鏡(SEM)により観察された。

【0035】さらに本発明の実施の形態3において確認できたように、低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液(硝酸マンガ水溶液)に対して添加される低発泡性の非イオン界面活性剤はかなり微量であってもその効果は顕著であるが、非イオン界面活性剤が高濃度になると、液安定性、残存による影響などが逆に懸念されるため、支障のない限り、非イオン界面活性剤の添加量は微量に抑制すべきである。

【0036】なお、上記本発明の実施の形態1においては、電極体21として、タンタル粉末を加圧成形、真空焼結したものを用いたが、これに限定されるものではなく、多孔質弁金属で電極体を構成したものであれば、いかなるものでも用いることができるものである。

【0037】また電極体21が浸漬される溶液としては、本発明の実施の形態1においては、複素環式化合物およびその誘導体であるピロールモノマーと界面活性剤

よりなるものを用いたが、複素環式化合物およびその誘導体、ベンゼン、ナフタレンおよびその誘導体などの溶解を高める溶媒を単一または混合した溶液を用いてもよいものである。

#### 【0038】

【発明の効果】以上のように本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、多孔質弁金属よりなる電極体の表面に誘電体酸化皮膜を形成し、次いで、30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体層形成用の溶液に前記電極体を浸漬することにより誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するという形成処理を多くとも2回以内施し、その後、複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に前記電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体の酸化電位より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に前記電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合により導電性高分子電解質層を形成するようにしたもので、この製造方法によれば、誘電体酸化皮膜上に固体電解質である導電性高分子電解質層を化学酸化重合により形成するに先立って、表面に誘電体酸化皮膜を形成した電極体を30重量%より低い濃度の金属酸化物半導体形成用の溶液に浸漬することにより誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するという形成処理を多くとも2回以内施して、誘電体酸化皮膜上に導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層を形成するようにしたものであって、この金属酸化物半導体層はミクロ的に見れば細かな結晶粒子が集積したものであるが、マクロ的には多孔質弁金属よりなる電極体の表面に形成された誘電体酸化皮膜に対し、均一、かつ緻密で、密着性に優れた接続界面を形成することになるため、続いて複素環式化合物およびその誘導体を含む溶液に電極体を浸漬する工程と、複素環式化合物およびその誘導体より高い電極電位を有する酸化剤、ドーパントを含む溶液に電極体を浸漬する工程を複数回交互に繰り返して化学酸化重合を行った場合、複素環式化合物およびその誘導体は、金属酸化物半導体層を構成する細かな結晶粒子が集積した凹凸部によって移

動が阻止されることになり、これにより、複素環式化合物およびその誘導体は極めて速やかに電極体の表面に形成された誘電体酸化皮膜上に導電性高分子電解質層を形成することができるものである。

【0039】このように導電性プレコート層としての金属酸化物半導体層は、その細かな結晶粒子が集積した凹凸部によるアンカー効果により、導電性高分子電解質層と密着性に優れた良好な接続界面を形成するため、これにより得られる固体電解コンデンサは極めて安定した低レジスタンスの電気特性を有するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解コンデンサを示す模式断面図

【図2】図1のA部の拡大断面図

【図3】本発明の実施の形態1, 2, 3における固体電解コンデンサを示す破断斜視図

【図4】比較例1における固体電解コンデンサを示す破断斜視図

【図5】比較例2における固体電解コンデンサを示す破断斜視図

【図6】本発明の実施の形態1と比較例1, 2により得られた固体電解コンデンサのインピーダンスと測定周波数との関係を示す特性図

【図7】本発明の実施の形態2と比較例1, 2により得られた固体電解コンデンサのインピーダンスと測定周波数との関係を示す特性図

【図8】本発明の実施の形態3と比較例1, 2により得られた固体電解コンデンサのインピーダンスと測定周波数との関係を示す特性図

【図9】(a)従来の固体電解コンデンサにおける陽極体からなるコンデンサ素子の破断斜視図

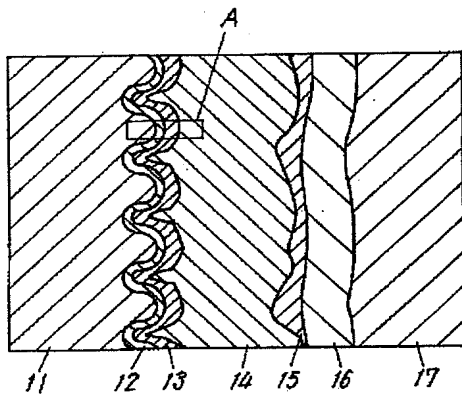
(b)従来の固体電解コンデンサにおける陽極箔または陽極板からなるコンデンサ素子の破断斜視図

#### 【符号の説明】

- 11, 21, 電極体
- 12, 22 誘電体酸化皮膜
- 13, 23 金属酸化物半導体層
- 14, 24 導電性高分子電解質層

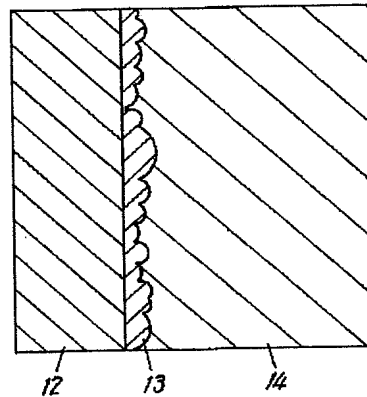
【図1】

- 11 電極体
- 12 誘電体酸化皮膜
- 13 金属酸化物  
半導体層
- 14 導電性高分子  
電解質層



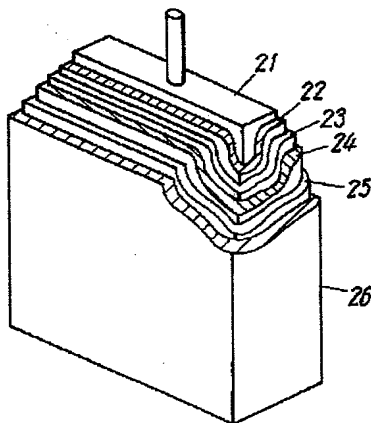
【図2】

- 12 誘電体酸化皮膜
- 13 金属酸化物  
半導体層
- 14 導電性高分子  
電解質層

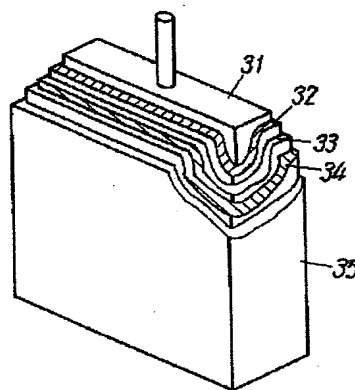


【図3】

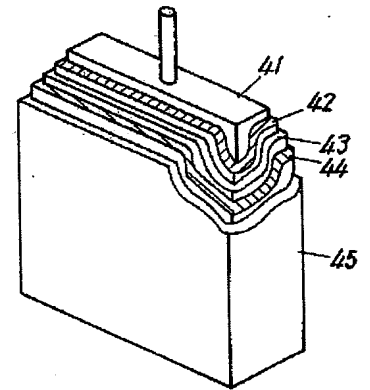
- 21 電極体
- 22 誘電体酸化皮膜
- 23 金属酸化物  
半導体層
- 24 導電性高分子  
電解質層



【図4】

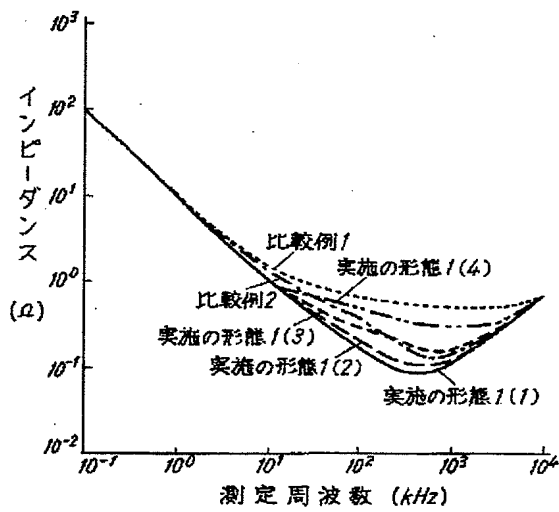


【図5】

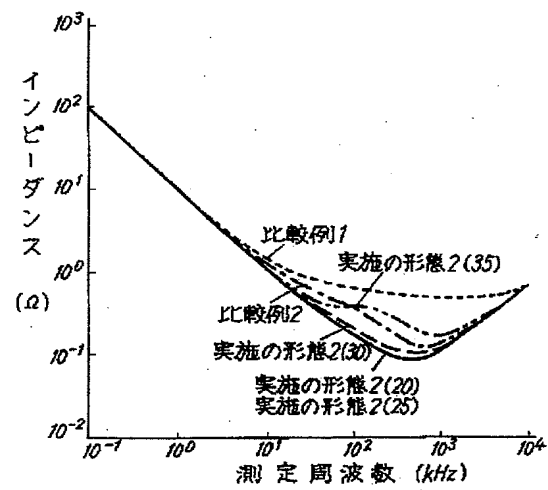




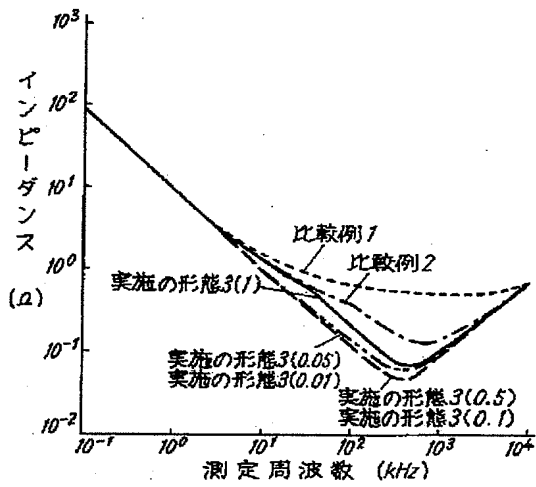
【図6】



【図7】

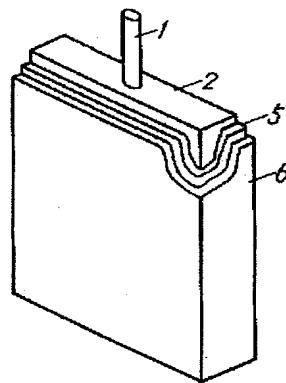


【図8】



【図9】

(a)



(b)

